

Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

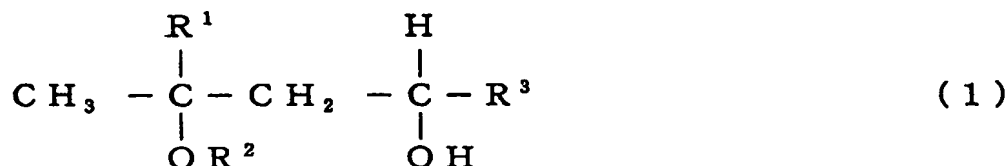
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026980 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/18, B43K 7/02, 7/08 (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012034
- (22) 国際出願日: 2003年9月19日 (19.09.2003) (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-275807 2002年9月20日 (20.09.2002) JP
特願2002-275816 2002年9月20日 (20.09.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒140-8537 東京都品川区東大井5丁目23番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 市川 秀寿 (ICHIKAWA, Shuji) [JP/JP]; 〒224-0066 神奈川県横浜市都筑区見山2-8 Kanagawa (JP). 東海林 美雪 (SHOJI, Miyuki) [JP/JP]; 〒116-0003 東京都荒川区南千住7-15-1 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALLPOINT PEN AND BALLPOINT PEN USING OIL-BASED INK

(54) 発明の名称: ボールペン用油性インキ組成物及び油性ボールペン



(57) Abstract: An oil-based ink composition for a ballpoint pen which comprises a colorant, a resin, 0.01 to 1.5 wt % of a high polymerization degree polyvinyl butyral having a polymerization degree of 900 (calculated molecular weight: 60,000) or more, and a solvent selected from among an alcohol having a vapor pressure at 25°C of 0.001 mmHg or higher, a polyhydric alcohol and a glycol ether as a main solvent accounting for 50 % or more of the total solvent; and an oil-based ink composition for a ballpoint pen which comprises a pigment, and polyvinyl butyral as a dispersant, and a solvent having a chemical structure of the formula (1): (1) wherein R¹, R² and R³ independently represent H or CH₃. The former ink composition allows the suppression of dripping phenomenon through the control of inner cohesion of the ink, and the latter ink composition provides smooth feeling of writing and is excellent in fastness properties and the dispersion stability of the coloring pigment.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

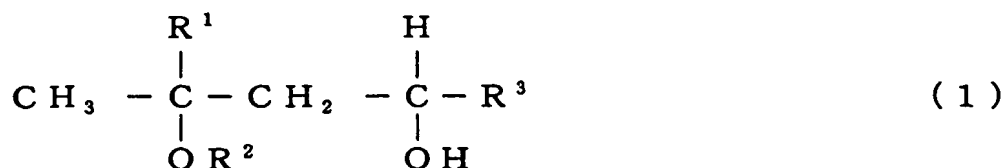


WO 2004/026980 A1



(57) 要約:

インキの内部凝集力をコントロールすることによりボテ現象を抑制することを可能にしたボールペン用油性インキ組成物を提供する：少なくとも色材、樹脂、重合度900（計算分子量60,000）以上の高重合度ポリブチルビニラールを0.01～1.5重量%含み、25℃での蒸気圧が0.001 mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含むボールペン用油性インキ組成物。また、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性顔料の分散安定性を良好にすることに優れたボールペン用油性インキ組成物を提供する：少なくとも顔料、および分散剤としてポリビニルブチラールを含み、かつ化学構造式（1）の溶剤を主溶剤として含むボールペン用油性インキ組成物。



（式中、 R^1 ， R^2 ， R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。）

明 細 書

ボールペン用油性インキ組成物及び油性ボールペン

発明の技術分野

本発明は、ボールペン用油性インキ組成物及び油性ボールペンに係り、より詳しくは、柔らかく滑らかな筆感及び筆記面に対する素早いインキの浸透、筆記によるインキのペン先への拡張濡れ（付着ボテ）やそれを伴い紙面に対するインキのボタ落ち（描線ボテ）を極力抑制するボールペン用油性インキ組成物、及び、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れたボールペン用油性インキ組成物、及びその油性インキ組成物を用い逆流防止機構を搭載した油性ボールペンに関する。

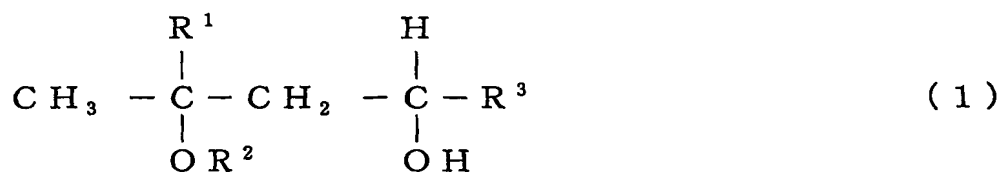
背景技術

従来、油性ボールペンは、その簡単な構造によりチップ先端からインキが漏れ出す、いわゆる垂れ下がり現象やチップへの拡張濡れや紙面を汚すボテ現象を抑制するためインキの粘度を10,000 mPa・s程度に調整したり、インキ収容管内径やペン先のクリアランス等の構造上の設計からインキ流出機構を制限したり、インキに無機フィラー粒子を添加する等をしてチキソトロピー性を持たせたり、特定の高分子を添加することでインキ吐出に影響を与えることで問題解決へのアプローチを行っていた。しかし、これらはインキ溶剤に揮発性の低い芳香族系グリコールエーテルと芳香族系アルコールなどの混合溶剤を使用するのが通例であったため、上記の様な操作を行うこと以外に大きな進展を見ることはなかった。

そこで、本発明は、その第1の側面において、従来の方法とは異

なり、インキ溶剤の揮発性をコントロールし、極端なボール表面への乾燥を防ぎ、インキの内部凝集力をコントロールすることによりボテ現象を抑制することを可能にしたボールペン用インキ組成物を提供することを目的とする。

また、従来上市されている油性ボールペンでは、溶剤としては２－フェノキシエタノールとベンジルアルコールの混合物で構成されており、化学構造式（１）



（式中、 R^1 ， R^2 ， R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。）

で表される溶剤を主溶剤として用いている油性ボールペンはこれまで上市されていない。

本発明者は、滑らかな書き味を持ち、筆記面に対するすばやいインキの浸透性、ペン先での乾燥性などを追求して、化学構造式（１）の溶剤を主溶剤として使用するインキ組成物を検討している（本件優先権主張の基礎である特願2002-275807号の出願時点では公開されていない特願平12-232004号参照）。

また、従来の油性ボールペンでは、通常、油性ボールペンでは顔料を使用できにくいので堅牢性を高める上で含金染料などを使用し、耐光性を確保していた。しかし、堅牢性は顔料が優れている。

また、従来の油性ボールペンでは、高粘度インキが用いられるので、逆流防止のためにインキ追従体やチップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けることにより逆流しにくい構造をとることはされていない。

本発明者は、化学構造式（１）の溶剤を主溶剤として使用したイ

ンキ組成物を用いた油性ボールペンでは、溶剤の流動性が高くペン先から空気が混入し不具合を生じ易いので、逆流防止機構を搭載することが必要であることに考えがいたり、また堅牢性のために顔料を使用することを企図し、化学構造式（１）の溶剤を主溶剤とし顔料を用いたインキ組成物と逆流防止機構を搭載した油性ボールペンにおいて、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性が良好な油性インキ組成物を提供すべく検討した。

本発明は、第２の側面において、従来の方法とは異なり、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れ、かつ逆流防止機構を搭載したボールペン用の油性インキ組成物、およびその油性インキ組成物を用い逆流防止機構を搭載した油性ボールペンを提供することを目的とする。

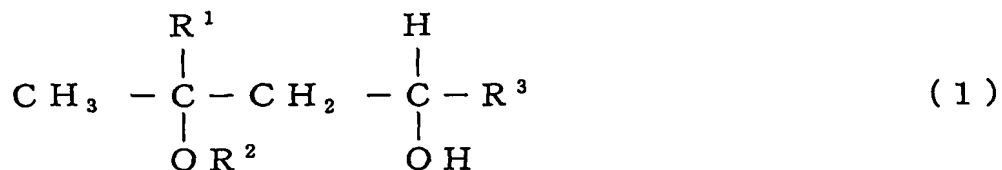
発明の開示

上記課題を達成するために、本発明におけるボールペン用油性インキ組成物は、以下に示す点を特徴とすることにより課題を解決できることを見いだし本発明を完成した。

〔１〕少なくとも色材及び樹脂を含み、２５℃での蒸気圧が０．００１mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の５０％以上占める主溶剤として含み、かつ下記（ａ）及び（ｂ）の少なくとも一方を満たすボールペン用油性インキ組成物。

（ａ）重合度９００（計算分子量６０，０００）以上の高重合度ポリブチルビニラールを０．０１～１．５重量％含む、及び

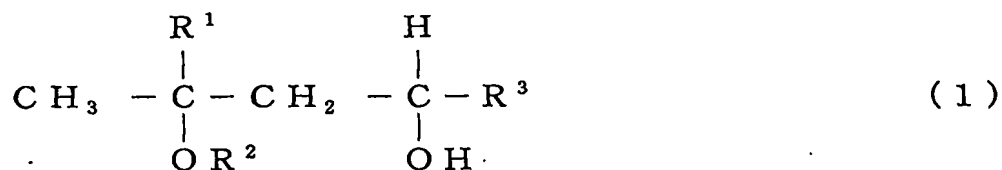
（ｂ）色材として顔料を含み、分散剤としてポリブチルビニラールを含み、前記主溶剤が下記化学構造式（１）



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

で表される溶剤である。

〔2〕前記 (a) の場合、グリコールエーテルが下記化学構造式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

で表される、上記〔1〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔3〕色材は、顔料あるいは顔料と染料併用である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔4〕前記 (a) の場合、さらに顔料分散剤として重合度900 (計算分子量60,000) 以下のポリビニルブチラールを使用する、上記〔1〕～〔3〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔5〕前記顔料分散剤として重合度200以上～500以下の計算分子量10,000～30,000のポリビニルブチラールを使用する、上記〔4〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔6〕添加剤としてリン酸エステル中和物を含む、上記〔1〕～〔5〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔7〕前記 (b) の場合、ポリビニルブチラールは平均分子量10,000～30,000であることを特徴とする上記〔1〕に記載

のボールペン用油性インキ組成物。

〔８〕 25℃で500～3,000 mPa・s のインキ粘度となる、上記〔１〕又は〔７〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔９〕 上記〔１〕～〔８〕に記載のボールペン用油性インキ組成物と、チップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けたことを特徴とする油性ボールペン。

〔１０〕 さらにインキ収容管のインキ後端部にインキ揮発防止および逆流防止用にインキ追従体を搭載した、上記〔９〕に記載の油性ボールペン。

図面の簡単な説明

図１は逆流防止機構を搭載したボールペンの１例を示す模式断面図である。

発明の実施の形態

<本発明の第１の側面（条件（a））>

本発明の組成物に用いられる主溶剤（全溶剤の50重量%以上）としては、25℃での蒸気圧が0.001 mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を用いる。このように蒸気圧の高い特定の溶剤は滑らかな筆感及び筆記面に対する素早いインキの浸透などの効果を与える。本発明のボールペン用油性インキ組成物はこの様に蒸気圧の高い特定の溶剤を使用した場合に特有の問題を解決することを目的として開発されたものである。主溶剤とは全溶剤の50重量%以上をいうが、必要に応じて70重量%以上、さらには80重量%以上、特に90重量%以上であることができる。

具体的にアルコール類としては、炭素数が2以上の脂肪族アルコ

ールであり、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、3-ペンタノール、*tert*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、*n*-デカノール、ウンデカノール、*n*-デカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコールやその他多種の高級アルコール等が挙げられる。

また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の分子内に2個以上の炭素、2個以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。

グリコールエーテルとしては、メチルイソプロピルエーテル、エチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレング

リコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

特に好ましいのは化学構造式(1)に示されるような溶剤が挙げられ、1, 3-ブタンジオール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール等が挙げられる。

以上挙げた溶剤の中で特に好ましいのは、炭素数2~7のグリコールエーテルが特に効果が解り易い。また、安全性及び経口毒性等の点から好ましくはエチレングリコール誘導体等以外の有機溶剤を使用した方が好ましい。

また、以上に挙げた溶剤の他に以下に挙げる溶剤を添加することも可能である。この場合、他の溶剤としては、後記するリン酸エステルとアミン系化合物の混合物を添加する場合にはそれとの溶解性や発揮性能を妨げない範囲で添加することが好ましい。

それらの例として、多価アルコール類誘導体があり、ソルビタン脂肪酸系、ポリグリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、プロピレングリコール脂肪酸系等の誘導体も挙げられる。

エステル類の溶剤としては例えば、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、トリメチル酢酸プロピル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、カプリル酸トリグリセライド、クエン酸トリブチルアセテート、オキシステアリン酸オクチル、プロピレングリコールモノリシノレート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート等様々なエステルが挙げられる。

また、分子内に水酸基を持たない溶剤ジエーテルやジエステルは具体的には、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

本発明のボールペン用油性インキに用いる着色剤としては、限定されないが、顔料あるいは顔料と染料併用の形で使用することが好

ましい。顔料を用いることで堅牢性に優れることができる。顔料としてはカーボンブラックやフタロシアニン系やモノアゾ、ジスアゾ、縮合アゾ、キレートアゾ等の不溶性アゾ系と難溶性アゾ、可溶性アゾ等の溶性アゾを含むアゾ系やキナクリドン系やジケトピロロピロール系やスレン系やジオキサジン系およびイソインドリノン系等の有機顔料を使用することができる。

特にカーボンブラックに関しては、なるべく比表面積の小さなものを使用すべきである、BET法にて測定した値で $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。具体的には、三菱化成製カーボンブラックとして#33、#32、#30、#25、CF9等があり、キャボット社製カーボンブラックとしてREGAL (400R, 500R, 330R, 300R), ELFTEX (8, 12), STERLING R等があり、デグサ社製としてPrintex (45, 40, 300, 30, 3, 35, 25, 200, A, G), SB (250, 200)等があり、コロンビアン社製としてRAVEN (1040, 1035, 1020, 1000, 890, 890H, 850, 500, 450, 420, 410, H20, 22, 16, 14)等がある。

また、顔料としては、用いる有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が $30\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ となるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、 $0.5\sim 25$ 重量%、好ましくは $0.5\sim 20$ 重量%までの範囲で必要に応じて配合することができる。

使用できる顔料は、単独又は2種以上の混合で使用するすることができる。また、必要に応じて無機顔料を用いた分散体や染料等も分散安定性に悪影響を与えない程度で添加することができる。染料を用いると発色性に優れることができる。更に、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル

、アクリルニトリル、オレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルジョンや、インキ中では膨潤して不定形となる中空樹脂エマルジョン、または、これらのエマルジョン自身を着色剤で染着して得られる染着樹脂粒子からなる有機多色顔料等が挙げられる。

本発明に使用する色材が顔料である場合は、顔料分散インキ組成物を製造するには、従来から公知の種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ディゾルバー等の攪拌機により混合攪拌することによって、また、ボールミルやロールミル、ビーズミル、サンドミル、ピンミル等によって混合粉碎した後、遠心分離や濾過によって顔料の粗大粒子、及び未溶解物、混入固形物を取り除くことによって容易に得ることができる。

これらの顔料に対して併用する染料としては分散系を破壊しないものであれば特に制限なく使用することができる。それらの染料としては、通常の染料インキ組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アゾイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料等や通常の顔料インキ組成物に用いられる無機および有機顔料の中から任意のものを使用することができる。その配合量は、組成物全量当たり 1 ～ 50 重量% の範囲で選ばれる。

本発明のボールペン用油性インキ組成物には樹脂を使用する。油性インキ組成物において樹脂は粘度調整やペン先での摩耗性の改良のために用いられ、また顔料を用いる場合にはその分散剤としても使用される。そのような樹脂としては、ケトン樹脂、スチレン樹脂、スチレンーアクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロ

ヘキサノン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等に代表される樹脂がある。

これらの樹脂の配合量としては、1～30重量%がよく、より好ましくは1～20重量%である。その配合量が1%重量未満であると粘度調整やペン先での摩耗が困難となり、30重量%超だと樹脂以外の原材料が配合できなくなったり、書き味に悪影響を及ぼすことになる。

本発明のインキ組成物の色材に顔料を使用する場合、用いる分散剤としては上記に挙げたような樹脂の中から顔料を分散できるものを選択して使用することができ、活性剤やオリゴマーでも目的に合えばどの様なものでも種類を問わない。具体的な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、スチレン-マレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体等の合成樹脂やPO・EO付加物やポリエステルのアミン系オリゴマー等が挙げることができる。しかし、特にここではポリビニルブチラールが好適に使用され、特に重合度200以上～500以下の計算分子量10,000～30,000のポリビニルブチラールが好適に使用されることができ、これらの添加量は0.01～10重量%までの間で使用される顔料の特性や添加量によって異なる。

さらに、本発明のボールペン用油性インキ組成物では、必ず重合度900（計算分子量60,000）以上の高重合度ポリブチルビニラールを使用する。これは、インキの内部凝集力をコントロールする原材料であり、これを添加することにより色剤および樹脂を含む500～3,000 mPa・sの低粘度インキに対しても内部凝集力により転写時の過剰なインキにより発生するボテを回収すること

を可能にする効果がある。これらの効果を発揮する高重合度ポリブチルビニラールの重合度としては900以上であり、それより小さいと全く効果を示さない。重合度は、好ましくは1300以上、より好ましくは1500以上である。また、これら重合度の異なるものを併用することも可能である。本発明のインキ組成物において、この高重合度ポリブチルビニラールの添加量は、インキ組成物に対して0.01～1.5重量%と非常に低い量にすべきである。添加量において0.01重量%より低いと上記ボテ現象に対して過剰なインキを回収する効果がなく、また1.5重量%より高いと粘度が上がりすぎたり、原材料に対して悪影響を及ぼすこととなる。なお、使用する溶剤によっても内部凝集力の付き方が変わるため、主溶剤によっては補助溶剤の選択によってその溶存状態をコントロールすることでボテ現象の低減の度合いは変わることがある。

本発明のこの側面で用いられるポリビニルブチラールとしては、積水化学社製のエスレックBシリーズやデンカ社製のデンカブチラールシリーズ等があり、具体的にはBH-3, BH-6, BH-A, BH-S, BX-1, BX-3, BX-5がある。

また、好ましくは、本発明のインキ組成物にはボール周囲のインキ乾燥凝固物を取れ易くするためにリン酸エステルを使用する。特に樹脂や色材その他の成分が原因でボール周囲にインキ乾燥凝固物が形成され易いが、リン酸エステルを添加するとインキ乾燥凝固物を取れ易くする効果がある。また、高重合度ポリブチルビニラールはその内部凝集力でボール表面を濡れにくくする作用があり、リン酸エステルと協働する。

リン酸エステルとしては、通常、リン酸モノエステル、ジエステル及び微量のトリエステルからなるものであり、エステル構造も芳香族や脂肪族の2系統がある界面活性剤が主である。リン酸エステ

ル構造を形成し得るアルキル基に関しては、天然及び合成の高級アルコール等から得られるアルキル基を導入している。炭素数10～20のアルキル基と0～50のポリオキシエチレン鎖を有するリン酸エステルが使用される。特に炭素数15～20のアルキル基と0～4個のポリオキシエチレン鎖を有する様なリン酸エステルが好適である。

リン酸エステルは中和物にするためにアミン系物質との混合物として使用することが好ましい。中和するためのアミン系物質としてはアルカノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、両性界面活性剤、脂肪アミン系物質などのアミン系化合物で中和することが望ましい。

リン酸エステル及びアミン系化合物の添加量に関しては、中和による混合物でインキ組成物の0.01重量%～15重量%を配合することが好ましいが、より好適には0.1～10重量%である。また、特に好適には0.1～8重量%である。これらは0.01重量%未満だとボール表面のインキ凝着物を取り除き易くすることができない。また、15重量%超配合してしまうと描線品位としてボールからはじかれ過ぎて描線割れが生じやすくなる等の不具合を起こし易くなってしまう。

更に、本発明では必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防黴剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができる。特に脂肪酸などは、潤滑剤として好適に使用できる。また、乾燥抑制用添加剤として製品特性上、悪影響を及ぼさない範囲で主溶剤に相溶する不揮発性溶剤等も配合することができる。

本発明のインキ組成物をボールペンに用いる場合には、インキ追従体をボールペン後端部に付与することが好ましい。使用する溶剤

は揮発性があるので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。

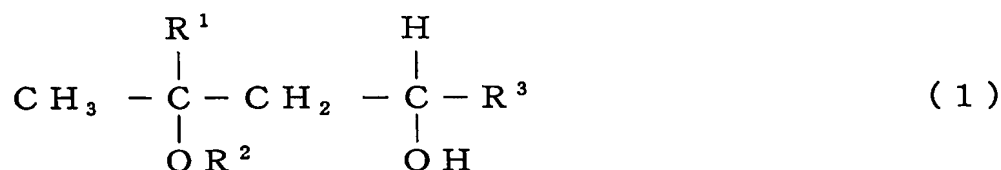
インキ追従体としては、インキに使用する溶剤に対して低透過性、低拡散性が必要であり、そのベースとしては不揮発性や難揮発性の流動体、具体的には、ポリブテンや流動パラフィン等、請求項に示す溶剤と基本的に相溶性を有さない非シリコン系の油脂類を使用することができる。これらの物質の粘度が低い場合、増粘剤やゲル化剤を用いるとよい。具体的には、金属セッケン類、ベントナイト類、脂肪酸アミド類、水添ヒマシ油類、酸化チタンやシリカやアルミナ等を含む金属微粒子類、セルロース類、エラストマー類等が挙げられる。

この様な効果を発揮する理由としてはインキ組成物に特徴があり、従来の様にインキの粘度を10,000 mPa・s程度に調整したり、インキ収容管内径やペン先のクリアランス等の構造上の設計からインキ流出機構を制限したり、インキに無機フィラー粒子を添加する等をしてチキソトロピー性を持たせたり、高分子量のポリビニルピロリドンを追加することでボテ現象を発現させるわけでない。特に高分子量ポリビニルピロリドンを使用できない理由としては、吸湿性が高い主溶剤に対して高分子量ポリビニルピロリドンを使用してしまうと高温多湿下では吸湿が激しくなり、インキ中の水分量が激増し、それに伴って粘度も低下する。その結果、チップ先端からのインキ垂れが誘発する描線へのインキ溜まりの落下がボールペンとしての描線品位が低下してしまう。また、更に水分量が増え続けるとインキ中の原材料の析出なども生じ、筆記性能への不具合を増長させてしまう結果となる。ポリビニルピロリドンの様な吸湿が起こらず、内部凝集力を高める高分子としてここでは高重合度ポリビニルブチラールを使用した。特に分子内のブチラール化度が少

なく、水酸基量が高く、高重合度のものほどボテ現象を抑制する効果は大きくなる傾向がある。以上のことから高重合度ポリビニルブチラールを使用することで非常にボテ現象を発現させ難いボールペン用油性インキ組成物を提供することが可能となった。

＜本発明の第２の側面（条件（ｂ））＞

本発明のこの側面のボールペン用油性インキ組成物に用いられる溶剤の主溶剤としては、化学構造式（１）



（式中、 R^1 ， R^2 ， R^3 はそれぞれ独立して H または CH_3 である。）

で表されえる溶剤であり、具体例には１，３ブタンジオール、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール等が挙げられる。これらの溶剤を使用することにより滑らかな書き味を持つことが可能となる。主溶剤とは、全溶剤の５０重量％以上をいうが、必要に応じて７０重量％以上、さらには８０重量％以上、特に９０重量％以上用いることができる。

更に補助溶剤として使用してもよいものとしては、２５℃での蒸気圧が０．００１mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が適している。

この補助溶剤として使用できる具体例は第１の側面に記載したと同様である。

また、これらの溶剤の他に、特にリン酸エステルとアミン系化合物の混合物との溶解性や発揮性能を妨げない範囲で添加できるその他の溶剤の例として挙げられる、多価アルコール類誘導体、ソルビタン脂肪酸系、ポリグリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、ブ

ロピレングリコール脂肪酸系等の誘導体などについても、第1の側面に記載した。

本発明のこの側面のボールペン用油性インキでは、着色剤として顔料を用いることを特徴とする。従来油性ボールペンで用いられてきた含金染料と比べて、安全性、堅牢性の点で優れることができる。顔料は単独で用いてもよいが、特に発色性のために顔料と染料併用の形で使用してもよい。

使用する顔料、顔料と併用する染料は、第1の側面に記載したものと同様であることができる。

ただし、顔料としては、用いる化学構造式(1)の有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が30nm~700nmとなるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、0.5~25重量%、好ましくは0.5~20%までの範囲で必要に応じて配合することができる。

また、顔料を用いることで堅牢性には優れるが、発色性を高めるためには染料を併用することが望ましい。しかし、本発明の第2の側面の油性インキ組成物において顔料と併用する染料は、化学構造式(1)の溶剤の50%溶液が0℃に3日間放置しても安定でありかつ粘度が2,000mPa・s以下であることができる染料であることが好ましい。

ところで、本発明の第2の側面の化学構造式(1)の溶剤を主溶剤とする溶剤で顔料分散体を調製するためには、化学構造式(1)の溶剤は吸湿性が高いため、顔料分散剤には吸湿性の低いポリビニルブチラールが安定性に優れ好適であることを見出した。吸湿性の高いポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテルなどを使用するとインキ全体の吸湿性が上がったり、粘度低下による紙面へのインキの付着が激しくなる不都合があるからであ

る。その他の顔料分散剤、例えば、スチレンーマレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレンーアクリル酸共重合体などでは顔料分散の安定性の面で使用する溶剤中では不安定になりやすく、凝集を起こしたり、顔料が沈降してしまったりといった不具合を生じるので、好適でない。即ち、この側面の油性ボールペンインキでは、顔料分散剤としては本質的にポリビニルブチラールだけを用いる。他の樹脂は、ブチラール樹脂と相互作用を起さないのに必要に応じて用いることができる。

また、本発明の油性ボールペンインキに化学構造式（１）の溶剤を主溶剤とする溶剤を用いて継ぎ手に逆流防止機構を設けると、従来の油性ボールペンインキの様に 25℃ 粘度が 6,000 mPa・s 以上あると継ぎ手内の逆流防止ボールが極めて移動し難く、筆記時に不具合が生じるので、低粘度状態の顔料分散体であることが必要であることが判明した。継ぎ手内の逆流防止ボールが移動し易くなり好適に使用できるためには、25℃ 粘度が 3,000 mPa・s 以下であればよく、好適な粘度（25℃）は 500～3,000 mPa・s であることが見出された。500 mPa・s 未満ではインキが紙面に対して滲みやすく、十分な性能が発揮できない。

このように粘度を増加させないでなおかつ顔料の分散性を高めるためには、ポリビニルブチラールは平均分子量が比較的到低い 10,000～30,000 のものが好適であることも見出した。限定されるわけではないが、分散剤として中重合度以上（平均分子量 30,000 以上）のタイプのポリビニルブチラールを使用すると、有機顔料では濃度依存性が高くなってしまい安定性にも不安が残る場合がある。また、中重合度以上の分散剤を使用した顔料分散体では、粘度が高くなりすぎ、インキ化をする際に上記に記載する粘度範囲を超えてしまう恐れもある。従って、平均分子量が 10,000

0～30，000までのポリビニルブチラールが好適である。

本発明のこの側面で用いるポリビニルブチラールとしては、積水化学社製のエスレックBシリーズやデンカ社製のデンカブチラールシリーズ等があり、具体的には、BL-1、BL-2、BL-2H、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-Lがある。

ポリビニルブチラルの添加量は、顔料に対して分散剤量を20～60質量%添加して分散することが好ましく、更に好ましくは25～50質量%である。顔料の濃度は性能上使用範囲内で使用する。顔料濃度が高くなるとインキ化を行った際、やはり設定粘度範囲を超えてしまう可能性があるが、逆に顔料濃度が低すぎると堅牢性に問題が生じ、耐光性などに支障をきたす。

本発明の第2の側面の油性インキ組成物では顔料分散剤及び固着剤としてポリビニルブチラールを用いるが、本発明の目的を阻害しない範囲で他の分散剤を併用してもよい。

逆流防止機構に用いる逆流防止ボールは、なるべく移動し易い様に比重の重いものが好ましいので、金属ボール、特にSUS製ボールが好ましいが、更に比重が重い様な超硬製ボールは更に好ましい。

本発明の第2の側面の油性インキ組成物を用いる油性ボールペンでは、好適にはチップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設ける。先に述べたように、滑らかな書き味を目的として化学構造式(1)の溶剤を主溶剤として用いた場合、空気の混入による不具合が見出されたので、それを防止するためである。

本発明の第2の側面(第1の側面でも有効である)の油性ボールペンに搭載する逆流防止機構は、従来の水性ボールペン、ゲルインクボールペンにおいて公知の逆流防止機構であることができる。図1に典型的な逆流防止機構の例を示す。図1において、先端に金属

あるいは超硬製の逆流防止ボール 2 が収容されたチップ 1 と、インキ組成物 3 を収容したインキ収容管 4 とをつなぐ継ぎ手部分 5 に逆流防止用ボール 6 とボール座 7, 8 からなる逆流防止機構が形成されている。

本発明の第 2 の側面の油性インキ組成物は、逆流防止機構を搭載した油性ボールペンに用いてペン先からの空気の混入を防ぐことができるように構成されている。

本発明の油性インキ組成物をボールペンに用いる場合、さらに、ボールペン後端部にインキ追従体を付与することが好ましい。使用する化学構造式 (1) の溶剤は揮発性があるので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。インキ追従体は第 1 の側面で記載したものでよい。

本発明のこの側面のボールペン用油性インキ組成物に使用される樹脂についても、第 1 の側面で記載したと同様であることができる。

更に、本発明では必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防黴剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができることも第 1 の側面と同様である。

実施例

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。

<第 1 の側面－条件 (a)－の実施例>

インキの調製として使用するリン酸エステル中和物に関しては、リン酸エステルとアミン系化合物各々 2 % の主溶剤溶液に調製したもので中和滴定を行い中和点を得る。この中和比を用いて所定の値で混合することでリン酸エステル中和物とする。

以下の実施例及び比較例で用いた成分は下記のものである。

Y P 9 0 L : テルペンフェノール樹脂

スピロンバイオレット C - R H : メチルバイオレットを母体として
酒精溶性染料

スピロンイエロー C - G N H : 酒精溶性黄染料

P r i n t e x # 3 5 : デグッサ社製カーボンブラック

ハイラック 1 1 0 H : アルコール可溶性樹脂

スピロンブルー C - R H : 酒精溶性青染料

クロモフタルブルー A - 3 R : インダスレン (顔料)

クロモフタルバイオレット B : ジオキサジンバイオレット (顔料
)

ポリビニルピロリドン K - 9 0 : ポリビニルピロリドン樹脂

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4 は以下の通りである。なお以下の配合量は重量基準である。

(実施例 1)

| | | |
|---|-------------|----------|
| カーボンブラック # 2 5 | [三菱化成製] | 1 0 % |
| ポリビニルブチラール B L - S (重合度 : 3 5 0、 計算分子量 : 2 3, 0 0 0) | [積水化学製] | 5 % |
| Y P 9 0 L | [ヤスハラケミカル製] | 8 % |
| ポリビニルブチラール B H - 3 (重合度 : 1 7 0 0、 計算分子量 : 1 1 0, 0 0 0) | [積水化学製] | 0. 5 % |
| リン酸エステル : プライサーフ A 2 0 8 B | | 1. 4 7 % |
| アミン系化合物 : ポリオキシエチレンアルキルアミン (A M I E T 1 0 5) | | 1. 0 3 % |
| 3 - メトキシブタノール | | 5 % |
| 3 - メトキシ、3 - メチル、1 - ブタノール | | 6 9. 0 % |

(実施例 2)

スピロンバイオレット C-RH

| | | |
|--|-------------|-------|
| | [保土ヶ谷化学工業製] | 8 % |
| スピロンイエロー C-GNH | [保土ヶ谷化学工業製] | 5 % |
| Printex # 35 | [デグッサ社製] | 8 % |
| ポリビニルブチラール BL-1 (重合度: 300、 計算分子量: 19,000) | [積水化学製] | 4 % |
| ポリビニルブチラール BH-3 (重合度: 1700、 計算分子量: 110,000) | [積水化学製] | 0.6 % |
| ハイラック 110H | [日立化成製] | 12 % |
| リン酸エステル: フォスファノール LB-400 | | |

1.46 %

アミン系化合物: ポリオキシエチレンオレイルアミン

| | | |
|----------------------|--|--------|
| (TAMNO-5) | | 1.04 % |
| 3-メトキシブタノール | | 4.4 % |
| 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール | | 55.5 % |

(実施例 3)

| | | |
|--|-------------|-------|
| スピロンブルー C-RH | [保土ヶ谷化学工業製] | 8 % |
| スピロンバイオレット C-RH | | |
| | [保土ヶ谷化学工業製] | 4 % |
| クロモフタルブルー A-3R | [チバガイギー社製] | 8 % |
| ポリビニルブチラール BL-1 (重合度: 300、 計算分子量: 19,000) | [積水化学製] | 4 % |
| ポリビニルブチラール BH-S (重合度: 1000、 計算分子量: 66,000) | [積水化学製] | 0.5 % |
| ポリビニルブチラール BH-3 (重合度: 1700、 計算分子量: 110,000) | [積水化学製] | 0.6 % |
| ハイラック 110H | [日立化成製] | 8 % |

| | |
|---|-----------|
| リン酸エステル：プライサーフ A 2 0 8 B | 1 . 4 7 % |
| アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン (A M I E T 1 0 5) | 1 . 0 3 % |
| 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール | 6 4 . 4 % |

(実施例 4)

| | |
|--|-----------|
| スピロンバイオレット C-RH | |
| [保土ヶ谷化学工業製] | 1 0 % |
| クロモフタルバイオレット B | |
| [チバガイギー社製] | 5 % |
| ポリビニルブチラール BL-S (重合度：350、 計算分子量：23,000) [積水化学製] | 3 % |
| ポリビニルブチラール BH-3 (重合度：1700、 計算分子量：110,000) [積水化学製] | 0 . 7 % |
| ハイラック 110H [日立化成製] | 1 2 % |
| リン酸エステル：フオスファノール LB-400 | 1 . 4 6 % |
| アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン (T A M N O - 5) | 1 . 0 4 % |
| 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール | 6 6 . 8 % |

(比較例 1)

| | |
|--|-----------|
| カーボンブラック # 2 5 [三菱化成製] | 1 0 % |
| ポリビニルブチラール BL-S (重合度：350、 計算分子量：23,000) [積水化学製] | 5 % |
| YP 9 0 L [ヤスハラケミカル製] | 8 % |
| リン酸エステル：プライサーフ A 2 0 8 B | 1 . 4 7 % |
| アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン (A M I E T 1 0 5) | 1 . 0 3 % |
| 3-メトキシブタノール | 5 % |

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 69.5 %
(比較例 2)

スピロンバイオレット C-RH

| | |
|--|--------|
| [保土ヶ谷化学工業製] | 8 % |
| スピロンイエロー C-GNH [保土ヶ谷化学工業製] | 5 % |
| Printex #35 [デグッサ社製] | 8 % |
| ポリビニルブチラール BL-1 (重合度: 300、 計算分子量: 19,000) [積水化学製] | 4 % |
| ポリビニルブチラール BL-S (重合度: 350、 計算分子量: 23,000) [積水化学製] | 0.6 % |
| ハイラック 110H [日立化成製] | 12 % |
| リン酸エステル: フォスファノール LB-400 | 1.46 % |
| アミン系化合物: ポリオキシエチレンオレイルアミン (TAMNO-5) | 1.04 % |
| 3-メトキシブタノール | 4.4 % |
| 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール | 55.5 % |

(比較例 3)

| | |
|--|--------|
| スピロンブルー C-RH [保土ヶ谷化学工業製] | 8 % |
| スピロンバイオレット C-RH | |
| [保土ヶ谷化学工業製] | 4 % |
| クロモフタルブルー A-3R [チバガイギー社製] | 8 % |
| ポリビニルブチラール BL-1 (重合度: 300、 計算分子量: 19,000) [積水化学製] | 4 % |
| ポリビニルピロリドン K-90 | |
| [ISP社製] | 0.5 % |
| ハイラック 110H [日立化成製] | 8 % |
| リン酸エステル: プライサーフ A208B | 1.47 % |

アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン
 (AM I E T 1 0 5) 1 . 0 3 %
 3 - メトキシ、3 - メチル、1 - ブタノール 6 5 . 0 %

(比較例 4)

スピロンバイオレット C - R H
 [保土ヶ谷化学工業製] 1 0 %

クロモフタルバイオレット B
 [チバガイギー社製] 5 %

ポリビニルブチラール B L - S (重合度：3 5 0、
 計算分子量：2 3, 0 0 0) [積水化学製] 3 %

ポリビニルブチラール B M - S (重合度：8 0 0、
 計算分子量：5 3, 0 0 0) [積水化学製] 0 . 7 %

ハイラック 1 1 0 H [日立化成製] 1 2 %

リン酸エステル：フオスファノール L B - 4 0 0 1 . 4 6 %

アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン
 (T A M N O - 5) 1 . 0 4 %

3 - メトキシ、3 - メチル、1 - ブタノール 6 6 . 8 %

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価
 テストを行った。

1) ボテ現象評価 (官能評価) :

2 5 ℃ 6 5 % 条件下にてペンを 6 0 ° に傾け、定規にて 3 0 cm 直
 線書きを連続で 3 回行い、ペン先に付着するインキの程度を観察す
 る。

インキ溜まりが少なくきれいなもの：○

インキ溜まりがあり多少汚れるもの：△

インキの溜まりが多く汚れがひどいもの：×

試験に用いたボールペンは、内径 1 . 6 0 mm のポリプロピレンチ

ューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径1.0mmである）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。

2) 多湿度経時ボテ現象評価（官能評価）：

50℃80%の高温槽に2週間ペン体を横向きに放置し、取り出した後、25℃65%条件下にて1日放置した後、同条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を4.5m/minの速度で動かし、その筆記描線を観察する。

筆記描線にインキ汚れが少なくきれいなもの：◎

筆記描線にインキ汚れが多少あるが、比較的きれいなもの：○

筆記描線にインキ汚れが多くきれいではないもの：△

筆記描線にインキ汚れが極端に多くきたないもの：×

試験に用いたボールペンは、内径1.60mmの金属製チューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径1.0mmである）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。

表1 評価結果

| | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|-------|-----|---|---|---|-----|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1) 評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 2) 評価 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | △ | × | △ |

以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例1～4のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例1～4のインキ組成物に比べて筆記によるインキのペン先への拡張濡れ（付着ボテ）やそれを伴い紙面に対するインキのボタ落ち（描線ボテ）を極力抑制することに優れていることが判明した。

<第1の側面－条件（b）－の実施例>

以下の実施例及び比較例に用いた成分は下記のである。

ポリビニルブチラール B L - 1 : 計算分子量 19,000 のポリ
ビニルブチラール

ポリビニルブチラール B L - S : 計算分子量 23,000 のポリ
ビニルブチラール

ポリビニルブチラール B M - 1 : 計算分子量 40,000 のポリ
ビニルブチラール

Y P 9 0 L : テルペンフェノール樹脂

スピロンバイオレット C - R H : メチルバイオレットを母体とし
た酒精溶性染料

スピロンイエロー C - G N H : 酒精溶性黄染料

P r i n t e x # 3 5 : カーボンブラック (顔料)

ハイラック 110 H : アルコール可溶性樹脂

クロモフタルブルー A - 3 R : インダスレン (顔料)

クロモフタルバイレット B : ジオキサジンバイオレット (顔料)

ポリビニルピロリドン K - 3 9 : ポリビニルピロリドン樹脂

ダイアナプロセスオイル P W - 9 0 : 流動パラフィン (鉱油)

アエロジル R - 9 7 2 : 微粒子シリカ

P - 1 0 5 : テルペン樹脂

以下に記載した粘度は、E 型粘度計、E M D 10 r p m 値、レ
ギュラーコーンを使用して測定した。

実施例 11 ~ 15、比較例 11 ~ 14 は以下の通りである

(実施例 11) 25℃粘度 500 m P · s

| | | |
|----------------|---------|-----|
| カーボンブラック # 2 5 | [三菱化成製] | 10% |
|----------------|---------|-----|

| | | |
|------------|---------|--|
| ポリビニルブチラール | B L - S | |
|------------|---------|--|

| | | |
|--|---------|----|
| | [積水化学製] | 5% |
|--|---------|----|

| | | |
|-----------|-------------|-----|
| Y P 9 0 L | [ヤスハラケミカル製] | 10% |
|-----------|-------------|-----|

| | | |
|-------------|--|----|
| 3-メトキシブタノール | | 5% |
|-------------|--|----|

| | |
|---------------------------|-----|
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | 70% |
| (実施例12) 25℃粘度1100mP・s | |
| スピロンバイオレットC-RH | |
| [保土ヶ谷化学工業製] | 8% |
| スピロンイエローC-GNH [保土ヶ谷化学工業製] | 5% |
| Printex #35 [デグッサ社製] | 8% |
| ポリビニルブチラール BL-1 | |
| [積水化学製] | 4% |
| ハイラック110H [日立化成製] | 12% |
| 3-メトキシブタノール | 10% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | 53% |
| (実施例13) 25℃粘度1300mP・s | |
| スピロンブルーC-RH [保土ヶ谷化学工業製] | 8% |
| スピロンバイオレットC-RH | |
| [保土ヶ谷化学工業製] | 4% |
| クロモフタルブルーA-3R [チバガイギー社製] | 8% |
| ポリビニルブチラール BL-1 | |
| [積水化学製] | 4% |
| ハイラック110H [日立化成製] | 8% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | 68% |
| (実施例14) 25℃粘度1300mP・s | |
| スピロンバイオレットC-RH | |
| [保土ヶ谷化学工業製] | 10% |
| クロモフタルバイオレット B | |
| [チバガイギー社製] | 5% |
| ポリビニルブチラール BL-S | |
| [積水化学製] | 3% |

| | | |
|------------------------------------|-------------|-----|
| ハイラック 110H | 〔HULUSE 製〕 | 12% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | | 70% |
| (実施例 15) 25℃粘度 900 mP・s | | |
| スピロンレッド C-GH | 〔保土ヶ谷化学工業製〕 | 10% |
| DPP Red BP | 〔チバガイギー社製〕 | 5% |
| ポリビニルブチラール BL-1 | | |
| | 〔積水化学製〕 | 3% |
| ハイラック 110H | 〔日立化成製〕 | 12% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | | 70% |
| (比較例 11) 顔料なし | | |
| スピロンバイオレット C-RH | | |
| | 〔保土ヶ谷化学工業製〕 | 10% |
| ポリビニルブチラール BL-S | | |
| | 〔積水化学製〕 | 5% |
| YP90L | 〔ヤスハラケミカル製〕 | 10% |
| 3-メトキシブタノール | | 5% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | | 70% |
| (比較例 12) 分散剤が PVP なので吸湿性が高くボテが多くなる | | |

| | | |
|------------------------|-------------|-----|
| スピロンバイオレット C-RH | | |
| | 〔保土ヶ谷化学工業製〕 | 10% |
| クロモフタルバイオレット B | | |
| | 〔チバガイギー社製〕 | 5% |
| ポリビニルピロリドン K-30 | | |
| | 〔ISP 社製〕 | 3% |
| ハイラック 110H | 〔日立化成製〕 | 12% |
| 3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール | | 70% |

(比較例 1 3) 分散剤が P V B 以外の分散できない樹脂。

スピロンバイオレット C-RH

〔保土ヶ谷化学工業製〕 10%

クロモフタルバイオレット B

〔チバガイギー社製〕 5%

ハイラック 110H 〔日立化成製〕 3%

ハイラック 110H 〔日立化成製〕 12%

3-メトキシ, 3-メチル, 1-ブタノール 70%

(比較例 1 4) 化学構造式 (1) でないもの

Printex #35 〔デグッサ社製〕 15%

ポリビニルブチラール BM-1

〔積水化学製〕 8%

ハイラック 110H 〔日立化成製〕 12%

ポリプロピレングリコール (分子量 400) 40%

ポリプロピレングリコール (分子量 1000) 25%

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価テストを行った。

試験に用いたボールペンは、内径 1.60mm のポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ (ボールは超硬合金で、直径 1.0mm である) を有するものである。また、充填した後、25℃65% 条件下にて 30 分後に下記評価を行う。尚、揮発防止、吸湿防止用のインキ追従体としては下記の配合とした。

ダイアナプロセスオイル PW-90 67%

アエロジル R-972 3%

P-105 (テルペン樹脂) 30%

逆流防止機構継ぎ手としては三菱鉛筆株社製シグノ UM-100 用の継ぎ手を利用し、更に金属管を使用してチューブとの接合を行

った。

1) 耐光性評価 (機械評価) :

25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を4.5m/minの速度で螺旋的に動かし、その筆記描線を所定の大きさに切り取り、フェドメーターにて100hの退色度合いに基づき下記基準で判定した。

螺旋が判読できるもの ; ○

かなり薄いが判読できるもの ; △

ほとんど判読できないもの ; ×

2) 分散安定性評価 :

顔料、分散剤を実施例、比較例の染料、樹脂未添加状態の配合にてペイントシェーカーにてφ0.5ジルコニアビーズをメディアとして1時間分散させた。その後、各々実施例、比較例を所定の配合にて調製した。分散した後、メディアと分離し30分常温で放置した状態を目視にて観察した。異常に粘度上昇がありゲル化したものの判別を行った。

分散が問題なく流動性があるもの : ○

やや流動性に乏しいもの : △

ゲル化してしまい流動性がないもの : ×

3) 逆流防止機構内ボール移動性評価 :

25℃65%条件下にてペンを上向きに3日間放置した。その後、所定の筆記用紙に丸書きを連続的に行い、筆記上の不具合を観察した。

全く問題なく、連続的な丸書きができるもの : ○

書き出し後、3~5周目くらいで1~2周インキが転写できないもの : △

書き出し後、3~5周目くらいで3周以上インキが転写できないもの : ×

いもの：×

表 2 評価結果

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | | |
|--------|---------|----|----|----|----|-----|----|----|----|
| | グリセリン添加 | | | | | | | | |
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 耐光性評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | — | ○ |
| 分散性評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — | △ | × | △ |
| ボール移動性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — | × |

注) . 比較例11：顔料がないので分散性評価はできない

比較例13：顔料分散できないのでインキ化できなかった

比較例14：顔料分散時に粘度が高すぎたため、分散性評価は△とした。

以上の結果から明らかなように、本発明の範囲となる実施例 11～15 のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例 11～14 のインキ組成物に比べて、耐光性などの堅牢性に対して非常に優れ、分散安定性に関してもよく、ボールの動きがよくなることで逆流防止機構を確保することに優れていることが判明した。

産業上の利用可能性

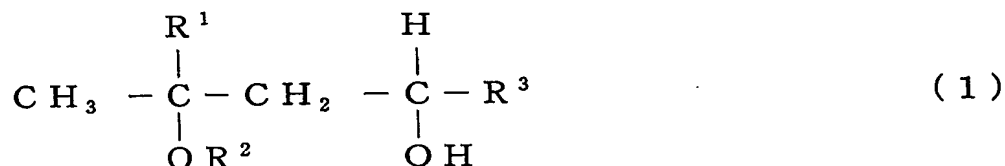
本発明によれば、従来の方法とは異なり、インキの内部凝集力をコントロールすることによりボテ現象を抑制することを可能にしたボールペン用油性インキ組成物、及び、滑らかな書き味を持ち、堅牢性、発色性、顔料の分散安定性を良好にすることに優れ逆流防止機構を搭載したボールペン用油性インキ組成物およびそれを用いた油性ボールペンが提供される。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも色材及び樹脂を含み、25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含み、かつ下記(a)及び(b)の少なくとも一方を満たすボールペン用油性インキ組成物。

(a) 重合度900(計算分子量60,000)以上の高重合度ポリブチルビニラールを0.01~1.5重量%含む、及び

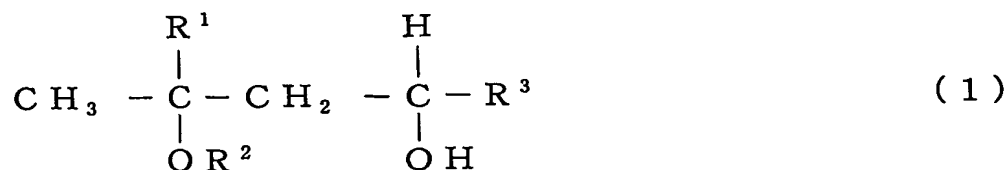
(b) 色材として顔料を含み、分散剤としてポリブチルビニラールを含み、前記主溶剤が下記化学構造式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

で表される溶剤である。

2. 前記(a)の場合、グリコールエーテルが下記化学構造式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

で表される、請求項1記載のボールペン用油性インキ組成物。

3. 色材は、顔料あるいは顔料と染料併用である、請求項1又は

2 記載のボールペン用油性インキ組成物。

4. 前記 (a) の場合、さらに顔料分散剤として重合度 900 (計算分子量 60,000) 以下のポリビニルブチラールを使用する、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のボールペン用油性インキ組成物。

5. 前記顔料分散剤として重合度 200 以上～500 以下の計算分子量 10,000～30,000 のポリビニルブチラールを使用する、請求項 4 に記載のボールペン用油性インキ組成物。

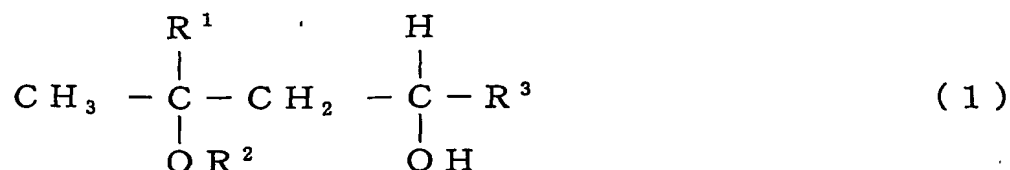
6. 添加剤としてリン酸エステル中和物を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のボールペン用油性インキ組成物。

7. 前記 (b) の場合、ポリビニルブチラールは平均分子量 10,000～30,000 であることを特徴とする請求項 1 記載のボールペン用油性インキ組成物。

8. 25℃で 500～3,000 mPa・s のインキ粘度となる、請求項 1 又は 7 記載のボールペン用油性インキ組成物。

9. 少なくとも色材、樹脂、重合度 900 (計算分子量 60,000) 以上の高重合度ポリブチルビニラールを 0.01～1.5 重量%含み、25℃での蒸気圧が 0.001 mmHg 以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の 50% 以上占める主溶剤として含む、ボールペン用油性インキ組成物。

10. 少なくとも顔料、および分散剤としてポリビニルブチラールを含み、かつ下記化学構造式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立して H または CH_3 であ

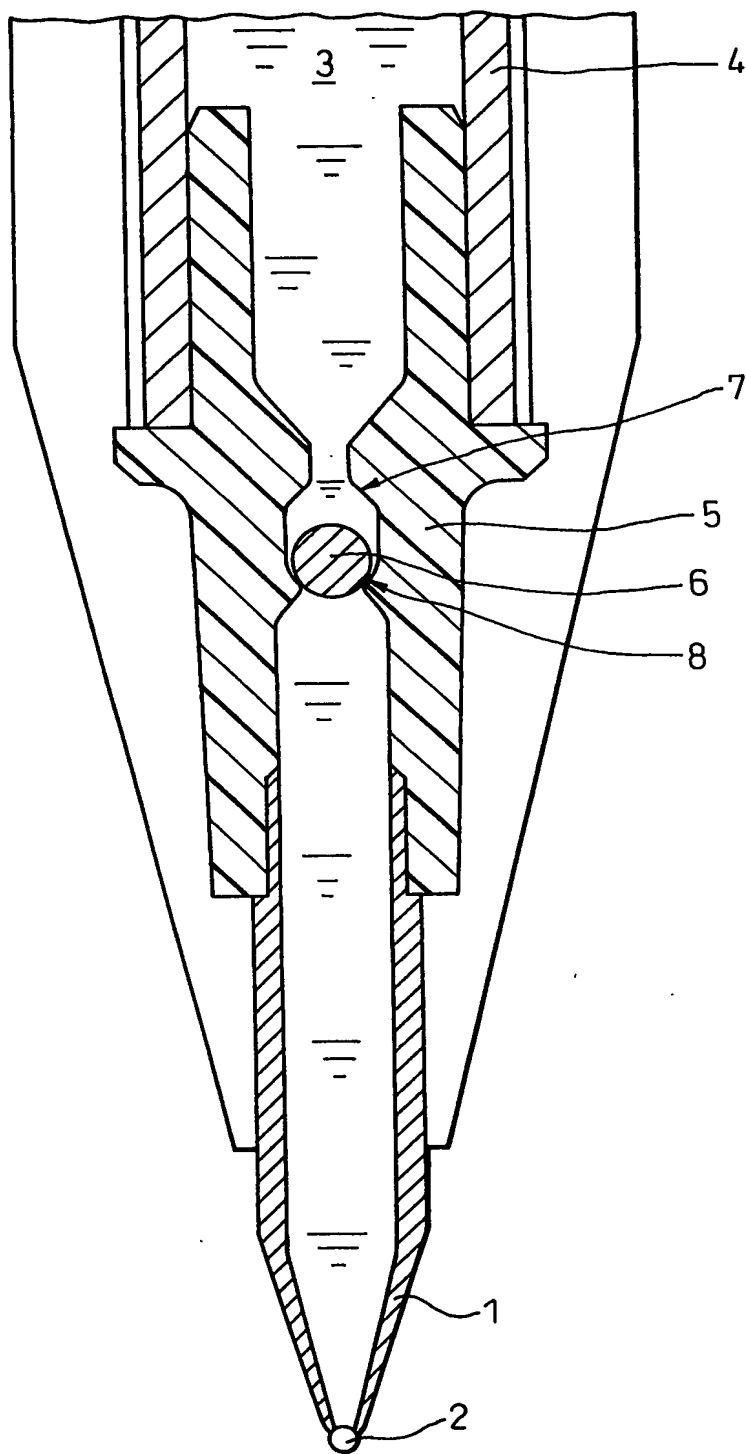
る。)

で表される溶剤を主溶剤として含む、ボールペン用油性インキ組成物。

11. 請求項1～10のいずれか1項に記載のボールペン用油性インキ組成物と、チップとインキ収容管とをつなぐ継ぎ手部分に逆流防止機構を設けたことを特徴とする油性ボールペン。

12. さらにインキ収容管のインキ後端部にインキ揮発防止および逆流防止用にインキ追従体を搭載した、請求項9に記載の油性ボールペン。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D11/18, B43K7/02, 7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D11/18, B43K7/02, 7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | JP 2001-152069 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; Par. Nos. [0010] to [0025], [0031] (Family: none) | 1-5, 9-12 1-12 |
| Y | JP 2001-207102 A (Pentel Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. Nos. [0009] to [0011], [0020] (Family: none) | 1-12 |
| Y | US 5980624 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims; column 2, lines 26 to 62; column 4, line 65 to column 5, line 56; column 8, line 65 to column 5, line 60 & 10-120962 A | 1-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | WO 2001/074956 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha), 11 October, 2001 (11.10.01), Claims; page 8, line 17 to page 9, line 21; page 10, line 19 to page 13, line 2 & CA 2376123 A & AU 4472001 A & EP 1275704 A Claims; Par. Nos. [0015] to [0020], [0026] to [0038] | 1-5, 7-12 1-12 |
| Y | JP 2002-201398 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; Par. Nos. [0027] to [0036], [0040] to [0041] & US 2002/0139280 A1 Claims; Par. Nos. [0061] to [0073], [0076] to [0078] | 6 |
| Y | JP 2002-12806 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; Par. Nos. [0007], [0014] to [0018] (Family: none) | 6 |
| Y | JP 2002-97401 A (The Pilot Ink Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0015], [0020] (Family: none) | 6 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/18, B43K7/02, 7/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/18, B43K7/02, 7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|-------------------|
| X Y | JP 2001-152069 A (三菱鉛筆株式会社) 2001.06.05 特許請求の範囲 【0010】 - 【0025】 【0031】 (ファミリーなし) | 1-5, 9-12 1-12 |
| Y | JP 2001-207102 A (ぺんてる株式会社) 2001.07.31 特許請求の範囲 【0009】 - 【0011】 【0020】 (ファミリーなし) | 1-12 |
| Y | US 5980624 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha) 1999.11.09 Claims, Column2line26-62, Column4line65-Column5line56, Column8line65-Column15line60 & JP 10-120962 A | 1-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之



4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------|
| X Y | WO 2001/074956 A (三菱鉛筆株式会社) 2001.10.11 特許請求の範囲 第8頁第17行-第9頁第21行, 第10頁第1 9行-第13頁第2行 & CA 2376123 A & AU 4472001 A & EP 1275 704 A Claims 【0015】 - 【0020】 【0026】 - 【0038】 | 1-5, 7-12 1-12 |
| Y | JP 2002-201398 A (三菱鉛筆株式会社) 2002.07.19 特許請求の範 囲 【0027】 - 【0036】 【0040】 - 【0041】 & US 2002/0139280 A1 Claims, 【0061】 - 【0073】 【0076】 - 【0078】 | 6 |
| Y | JP 2002-12806 A (三菱鉛筆株式会社) 2002.01.15 特許請求の範囲 【0007】 【0014】 - 【0018】 (ファミリーなし) | 6 |
| Y | JP 2002-97401 A (パイロットインキ株式会社) 2002.04.02 特許請求の範囲 【0011】 - 【0015】 【0020】 (ファミリーなし) | 6 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.